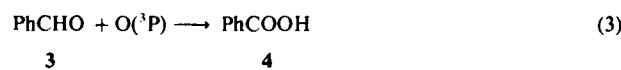
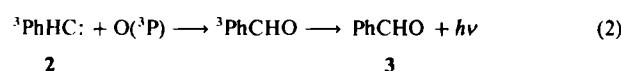
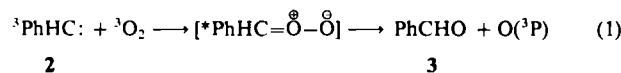


Die Umsatzkurve der Reaktion 3→4 zeigt eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 27 K. Nach mehrminütigem Tempern bei dieser Temperatur fand keine weitere Reaktion mehr statt. Unumgesetztes Carben 2 wurde erst bei $T > 35$ K merklich von dem im Überschuß vorhandenen O₂ oxidiert.



Atomarer Sauerstoff ist das einzige in Frage kommende Oxidationsmittel, das bei 27 K eine genügend hohe Diffusionsgeschwindigkeit hat^[10]. Die Sauerstoffatome werden durch Phenylcarben 2 oder Benzaldehyd 3 abgefangen [Reaktion (2) und (3)]. Bei einem O₂-Gehalt von 15% wurde 3 ebenfalls als Hauptprodukt erhalten, zusätzlich entstanden aber größere Anteile Ozon. Erwärmen der Matrix auf 27 K nach der Bestrahlung brachte nun keine Veränderung des IR-Spektrums; O₂ in großem Überschuß kann demnach erfolgreich mit 2 und 3 um die Sauerstoffatome konkurrieren^[11] [Reaktion (4)]. In einer N₂-Matrix mit 1% O₂ erhielten wir kein N₂O, das sich aus O(¹S) und N₂, nicht aber aus O(³P) und N₂ bildet^[12]. Daraus folgt, daß die Sauerstoffatome im elektronischen Grundzustand O(³P) entstehen.

Die Reaktion von 2 mit O(³P) ließ sich durch Untersuchung der Chemilumineszenz während des Aufwärmens der Matrix direkt verfolgen. Die Gesamtemission der Matrix in Abhängigkeit von der Temperatur (Leuchtkurve) wurde mit einem Photomultiplier aufgenommen (Abb. 2). Spektren an mehreren Punkten der Kurve wurden mit einem optischen Vielkanalanalysator erhalten. Es wurde, unabhängig vom Sauerstoffgehalt und der Temperatur, in allen Fällen das Phosphoresenzspektrum von Benzaldehyd^[13] mit Maxima bei 401, 430, 462 und 500 nm gefunden.

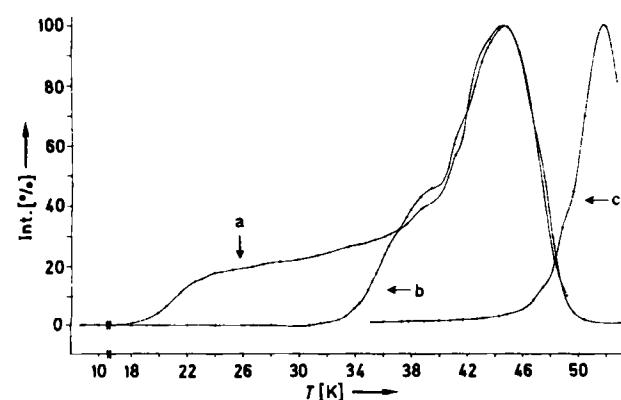


Abb. 2. Chemilumineszenzintensität als Funktion der Temperatur (Leuchtkurve), normiert auf die höchste Intensität (100%). Aufwärmgeschwindigkeit ca. 1 K/min. a) Aufwärmexperiment direkt nach der Bestrahlung; b) Aufwärmexperiment nach 15 min Tempern bei 27 K und anschließender Kühlung auf 8 K; c) Blindexperiment wie a), jedoch ohne O₂ in der Matrix. Die Chemilumineszenz beim Abdampfen der Matrix (51 K) wird durch Reaktion von Phenylcarben 2 mit einer Luftsicht (aus kleinen Lecks) auf der Matrix hervorgerufen.

Die Leuchtkurve bei einem O₂-Gehalt der Matrix von 1% zeigt einen ersten Anstieg bei 20 K mit einem sich anschließenden Plateau und einem Maximum bei 44 K (Abb. 2a). Wird die Matrix vor der Aufnahme der Leuchtkurve mehrere Minuten auf 27 K erwärmt, so fehlt der erste Anstieg, das Maximum bleibt unverändert (Abb. 2b). Die Emission im Bereich zwischen 20 und 32 K entstammt der auch IR-spektroskopisch beobachteten Reaktion von freiem O(³P) mit Phenylcarben 2 [Reaktion (2)]. Bei höheren Temperaturen beginnt die Diffusion von O₂ und damit die Bildung von neuem O(³P) [Reaktion (1)]. Diese Reaktion ist nicht exotherm genug, um 3 in einem Triplettzustand zu erzeugen^[14]. Die Excessenergie der Reaktion wird teilweise auf O(³P) übertragen, das damit genügend Translationsenergie erhält, um den Matrixkäfig zu durchbrechen.

Ein Carbynoxid als Zwischenverbindung konnte weder direkt nach der Bestrahlung von 1 noch nach dem Tempern der Matrix nachgewiesen werden. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von Cyclopentadienyliden^[6] und Diphenylcarben^[15] bei der Oxidation mit O₂ unter vergleichbaren Bedingungen; in diesen Fällen ließen sich die entsprechenden Carbynoxide UV- oder IR-spektroskopisch nachweisen. Diese Abhängigkeit der Stabilität der primär gebildeten Carbynoxide von den Substituenten könnte auf unterschiedlichen Mechanismen der Desaktivierung von Excessenergie beruhen, die entweder zur Spaltung der O–O-Bindung oder hauptsächlich zur Schwingungsanregung der Substituenten führt.

Eingegangen am 18. Juli,
veränderte Fassung am 29. August 1985 [Z 1394]

- [1] W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 614 (1958) 19.
 - [2] N. J. Turro, J. A. Butcher, Jr., G. J. Hefferson, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 517.
 - [3] a) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4990; b) A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *ibid.* 89 (1967) 239.
 - [4] E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4974.
 - [5] Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4851.
 - [6] a) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1213; b) O. L. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1842; c) I. R. Dunkin, G. A. Bell, *Tetrahedron* 41 (1985) 339.
 - [7] H. L. Casal, S. E. Sugamori, J. C. Sciaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7623.
 - [8] P. R. West, O. L. Chapman, J.-P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1779.
 - [9] T. C. Hess, *PhD Thesis*, University of California, Los Angeles 1978.
 - [10] J. Fournier, J. Deson, C. Vermeil, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5726.
 - [11] W. B. De More, O. F. Raper, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1780.
 - [12] N. Walker, D. E. Tevault, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 564.
 - [13] J. Olmsied, M. A. El-Sayed, *J. Mol. Spectrosc.* 40 (1971) 71.
 - [14] Thermochemische Abschätzungen analog zu: P. P. Gaspar, J.-P. Hsu, S. Chari, M. Jones, Jr., *Tetrahedron* 41 (1985) 1479.
 - [15] W. Sander, noch unveröffentlicht.

(I₂GaS-*i*-C₃H₇)₂, das erste „butterfly“-Molekül mit vierfach koordiniertem Gallium**

Von Gerhard Georg Hoffmann* und Christian Burschka
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

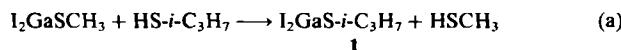
Vierringe, die zwei vierfach koordinierte Elemente der Borgruppe enthalten, sind in der Mehrzahl planar. Ledig-

[*] Dr. G. G. Hoffmann, Dr. C. Burschka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen.

lich bei Aluminium sind einige gefaltete („butterfly“-)Vierring-Strukturen gesichert^[1]. Dagegen gibt es bei Gallium bisher kein derartiges Beispiel; alle bekannten Vierringe mit zwei sp³-hybridisierten Galliumatomen sind streng planar^[2]. Gefaltete Systeme sind ausschließlich bei fünffacher Koordination des Metalls zu finden^[3]. Es ist uns nun gelungen, neben weiteren planaren GaSGaS-Vierringen^[2b] mit Bis[diiod(isopropylthio)gallan] die erste Verbindung dieser Art zu synthetisieren, die im Kristall eine „butterfly“-Struktur aufweist.

Eine Lösung von Diiod(methylthio)gallan^[4] reagiert in siedendem Benzol mit 2-Propanthiol rasch unter Austausch der Alkylthiogruppen [Reaktion (a)]^[5].

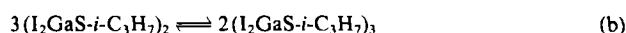


Das entstandene Gallan **1** ist äußerst hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei 352 K. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Protonensignal der Methingruppe, verglichen mit dem des freien Thiols, merklich tieffeld-, das der Methylgruppen dagegen etwas hochfeldverschoben^[4]. Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen I₂GaSR (R=CH₃, C₂H₅ und n-C₃H₇), bei denen bereits bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei (breite) Signalgruppen für die Methylen- und Methylgruppen auftreten^[4], findet man bei **1** selbst bis zu 200 K (400 MHz-Spektren) keine signifikanten Aufspaltungen, die auf Isomere schließen lassen. Wird **1** allerdings ca. 24 h bei 213 K gelagert und anschließend vermessen, dann tritt im ¹H-NMR-Spektrum bei höherem Feld ein weiteres Signal für die Methin-Protonen auf. Alle Signale sind dann sehr stark verbreitert und kaum noch aufgelöst. Erneut bei Raumtemperatur vermessen, findet man nur noch je ein gut aufgelöstes Signal für die Protonensorten.

Für **1** wird mit osmometrischen Molmassenbestimmungen in Benzol (318 K) bei verschiedenen Konzentrationen (13 bis 162 mmol/L, bezogen auf die monomere Formeleinheit) immer das Dreifache der berechneten Molmasse gefunden. Den gleichen Assoziationsgrad findet man auch für die analogen Verbindungen I₂GaSR (R=CH₃, C₂H₅ und n-C₃H₇), während das Phenylthio-Derivat im gleichen Lösungsmittel monomer vorliegt^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse der bis zu 3 mm großen Kristalle, die aus CHCl₃/n-Hexan erhalten werden konnten, beweist jedoch, daß **1** im Kristall eine gefaltete Vierring-Struktur (Abb. 1) einnimmt, in der die beiden Isopropylgruppen in syn-Stellung stehen. Das Molekül hat im Kristall C₂-Symmetrie, weicht jedoch von der Symmetrie C_{2v} nur geringfügig ab. Mit einem Faltwinkel von 143.3(2)[°] an der Diagonalen Ga···Ga' ist die Abweichung von der Planarität (36.7(2)[°]) deutlich stärker als bei allen bisher bekannten gefalteten Vierring-Systemen von Aluminium und Gallium. In der homologen Reihe zeigt nur das „butterfly“-Ion (Tl₂Te₂)²⁻^[6] mit 49.9[°] eine noch stärkere Faltung; allerdings handelt es sich hier um eine Tl¹-Verbindung. Sowohl die Ga-S- als auch die Ga-I-Bindungslängen in **(1)**₂ sind um vier bis fünf Standardabweichungen kleiner als beim planaren GaSGaS-Vierring von (I₂GaSCH₃)₂, dessen Struktur wir vor kurzem ebenfalls klären konnten^[2b].

Eine befriedigende Erklärung für die markanten Unterschiede im Assoziationsgrad von **1** in Lösung und im Kristall kann nur damit gegeben werden, daß sich beim Lösen der Substanz durch das Aufbrechen der Vierring-Struktur ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Trimer einstellt



[Reaktion (b)], das sich allerdings sehr rasch und nahezu vollständig auf die Seite des Trimmers verschiebt. Außerdem wird entweder nur ein Konformer der trimeren Form bevorzugt gebildet, oder ein Austausch zwischen verschiede-

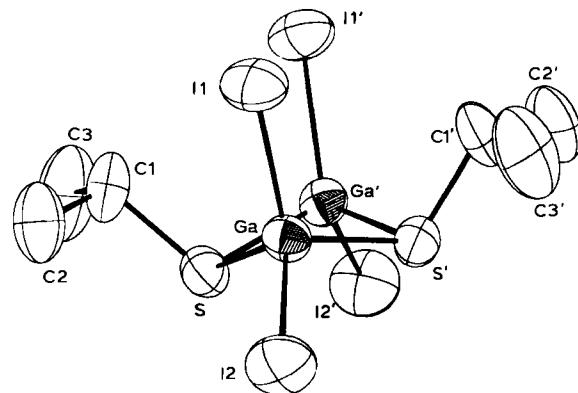


Abb. 1. Struktur von **(1)**₂ im Kristall: C₂/c, $a = 956.1(2)$, $b = 1253.0(3)$, $c = 1724.3(5)$ pm, $\beta = 104.80(2)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.65$, $\rho_{\text{exp}} = 2.62$ g cm⁻³, $R_1 = 0.053$ für 1303 unabhängige Reflexe ($I_0 \geq 3\sigma(I_0)$), Mo_{Kα}-Strahlung. Atomabstände [pm]: Ga-S 232.7(3), Ga-S' 233.1(3), Ga-I 1 248.2(2), Ga-I 2 247.9(2), Ga···Ga' 313.7(2), S···S' 326.8(4); Bindungswinkel [°]: S-Ga-S' 89.1(1), Ga-S-Ga' 84.7(1), I 1-Ga-I 2 114.58(6); weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51366, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.

nen Konformeren läuft selbst bei 200 K noch so schnell ab, daß im ¹H-NMR-Spektrum keine nennenswerten zusätzlichen Signalgruppen beobachtet werden können^[7]

Eingegangen am 15. Februar,
veränderte Fassung am 11. April 1985 [Z 1173]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] V. R. Magnuson, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2544; J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 280; J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1035.
- [2] a) F. Zettler, H. Hess, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3943; B. Tecle, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2335; R. Nutt, R. E. Stimson, M. F. Leopold, B. H. Rubin, *ibid.* 21 (1982) 1909; b) G. G. Hoffmann, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 229; G. G. Hoffmann, P. Resch, *ibid.* (1985), im Druck.
- [3] S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2206; 53 (1975) 753.
- [4] G. G. Hoffmann, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3858; *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 352; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 514 (1984) 196; *Chem. Ber.* 118 (1985) 1655; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 185.
- [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1.85 g (4.99 mmol) Diiod(methylthio)gallan in 20 mL Benzol werden 380 mg (4.99 mmol) 2-Propanthiol in 10 mL Benzol gegeben und 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der farblose Rückstand wird aus CHCl₃/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.39 g (70%) **1**; Fp=352 K (Zers.); korrekte Elementaranalyse: ¹H-NMR (60 MHz, C₆H₆): δ=3.56 (sep, 1H), 1.03 (d, 6H); (400 MHz, CD₂Cl₂, J=6.6 Hz) 300 K: δ=3.86 (1H)*, 1.55 (d, 6H); 263 K: δ=3.82 (sep, 1H), 1.53 (d, 6H); 233 K: δ=3.78 (sep, 1H), 1.50 (d, 6H); 203 K: δ=3.72 (1H)*, 1.45 (d, 6H); 24 h bei 213 K: δ=3.72 und 3.60 (1H)*, 1.44 (6H)*; die mit * bezeichneten Signale sind nicht aufgelöst.
- [6] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2627.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur (10. Okt. 1985): Inzwischen wurde eine Kristallstrukturanalyse von (I₂GaSCH₃)₂ veröffentlicht: A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1985) L 39.